

61

Int. Cl.:

C 08 f, 29/18

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 39 b4, 29/18

32/18

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 2 201 101

Aktenzeichen: P 22 01 101.4

Anmeldetag: 11. Januar 1972

Offenlegungstag: 3. August 1972

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 13. Januar 1971

33

Land: V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen: 106183

54

Bezeichnung: Verfahren zur Gewinnung eines wiederverwendbaren Vinylchloridpolymergemisches aus Kunststoffabfällen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Hafner, Edwin A., Woodbridge, Conn. (V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Berg, W. J., Dipl.-Chem. Dr. rer. nat.; Stapf, O. F., Dipl.-Ing.; Patentanwälte, 8000 München

72

Als Erfinder benannt: Erfinder ist der Anmelder

DT 2201 101

Dr. Berg Dipl.-Ing. Stapf, 8 München 80, Mauerkircherstraße 45

Anwaltsakte Nr. 22024

Ihr Zeichen

Ihr Schreiben

Unser Zeichen

22 024

Datum

11. Jan. 1972

Edwin A. Hafner  
Woodbridge, Connecticut/USA

---

Verfahren zur Gewinnung eines wiederverwendbaren Vinylchloridpolymergemisches aus Kunststoffabfällen.

---

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Nutzbar-  
machung oder Gewinnung von Vinylchloridpolymergemischen  
aus Kunststoffabfällen und schließt ebenfalls die Ab-  
trennung eines wiederverwendbaren Weichmachergemisches  
aus solchen Kunststoffabfällen ein. Andererseits bezieht  
sich die Erfindung auf die Gewinnung eines Vinylchlorid-  
polymergemisches und eines Weichmachergemisches dafür  
aus Kunststoffabfällen und minderwertigen Harzen und auf  
die Wiederverwendung dieser Gemische als Harze durch  
Rückführung in eine Kunststoffabrikationsanlage.

209832/1034

Ein Gesichtspunkt des Problems der Erhöhung der Qualität der Umwelt besteht in der Beseitigung von durch feste Abfälle bedingte Verunreinigungen. Aufgrund der Vermehrung bei vielen verschiedenen Gegenständen und aufgrund der Vermehrung der Herstellung sowie ihrer relativen Beständigkeit gegenüber biologischem Abbau, leisten die Kunststoffe einen Hauptbeitrag zur Verunreinigung. Sogar in den Fällen, wo die Verbrennung zulässig ist, entwickeln viele solcher Kunststoffe giftige und korrosive Dämpfe.

Das Problem ist besonders akut <sup>im</sup> Zusammenhang mit der Beseitigung von Kunststoffen, die aus Vinylchloridpolymeren hergestellt wurden, da derartige Polymere den Hauptanteil an Kunststoffen vom Vinyltyp ausmachen. Diese Kunststoffe machten 1969 etwa 20 % der US-Gesamtproduktion von 8,39 Billionen-kg Kunststoffen aus. Vinylchloridpolymere werden beispielsweise bei der Herstellung von Bauten und Konstruktionsmaterialien verbraucht, wie Leitungen, Beschläge, Fenster, Plane und Einlagen für Schwimmbecken, Bekleidung, wie Kinderhosen, Schaumstoffeinlagen, Schuhe und Lederbekleidung, Bodenbelag, wie Vinylasbestplatten, Haushaltbedarf, wie Geräte, Gartenschläuche, Schlagläden und Klosettzubehör, Tischdecken, Polsterungen und Wandverkleidungen; Verpackungen, wie Behälter, Flaschen

und Nahrungsmittelverpackungsfolien; Schallplatten, Spielzeug- und Sportartikel, wie Bälle, Puppen, Modelle, Aufblasartikel, Schwimmflossen, Reifen und Golftaschen; Autozubehör, wie Automatten, Polsterungen, Sitzbezüge und Polsterschoner und eine Vielzahl von gemischten Verwendungen, wie Bedeckungen von Segeltuchart, Kredit- und Spielkarten, Arzneimittelröhrchen, und Überzüge und Anstriche verschiedener Typen. Neben dem Abfall durch Verbrauchergebrauch fällt Polyvinylchloridkunststoffabfall in beträchtlichem Ausmaß durch Formulierungs- und Produktionsfehler sowie Herstellungsabfall an.

Da die meisten Kunststoffe, die auf Vinylchloridpolymeren basieren, hergestellt, compoundiert und aufgebaut werden, um eine Menge anderer Zusätze zu enthalten, wie Stabilisatoren, Weichmacher, Pigmente, Füllstoffe und tragendes Gewebe, ist man aus wirtschaftlichen Gründen daran gegangen, die Nutzbarmachung der Vinylpolymerkunststoffbestandteile zu versuchen, da das Verunreinigungsproblem, bedingt durch eine unzweckmäßige Beseitigung, weiterhin ungelöst geblieben ist, einschließlich der Herstellung von zu beanstandenden Chlorwasserstoffdämpfen, wenn solche Kunststoffabfälle verbrannt werden.

Ein Gegenstand der Erfindung besteht somit darin, ein wirtschaftliches Verfahren zur Gewinnung wertvoller Bestandteile aus Kunststoffabfällen zu gewinnen, die bei

209832/1034

der Herstellung von Gegenständen aus Vinylchloridpolymeren anfallen.

Ein anderer Gegenstand der Erfindung besteht in der Schaffung eines Verfahrens, bei dem die Verunreinigung der Umgebung durch Verwerfen und Verbrennen von Kunststoffen, die auf Vinylchloridpolymeren basieren, im wesentlichen beseitigt werden kann.

Noch ein anderer Gegenstand der Erfindung besteht in der Schaffung eines Verfahrens, bei dem Abfälle und andere Reste aus der Herstellung von Kunststoffgegenständen aus Vinylchloridpolymergemischen behandelt werden können, um wertvolle Bestandteile zur Wiederverwendung bei Kunststoffkompoundierungs- und Herstellungsverfahren zu erhalten.

Diese und andere Gegenstände, Merkmale und Vorteile der Erfindung sind zum Teil offensichtlich und gehen zum Teil aus der Beschreibung hervor.

Zusammengefaßt basiert die Erfindung auf der Entdeckung, daß wertvolle Bestandteile von Kunststoffabfällen, die bei der Herstellung von Gegenständen aus Vinylchloridpolymeren anfallen, abgetrennt werden können, indem die Kunststoffabfälle nacheinander mit einem Lösungsmittel für Vinylchloridpolymere und einem Nicht-Lösungsmittel für das Vinylchloridpolymere in Berührung gebracht werden, verbunden mit einer geeigneten Abtrennung und/oder Reinigung der Bestandteile des Reaktionsgemisches. Ein

209832/1034

außerordentlicher Vorteil einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Gewinnung von Kunststoffabfällen eines Vinylchloridpolymergemisches, das hauptsächlich Harz, Pigmente und Füllstoffe und ein Weichmachergemisch enthält, wenn das Kunststoffabfalleinsatzmaterial ein nicht biegsames Material ist.

Es ist gefunden worden, daß das wiederbeanspruchte Vinylchloridpolymergemisch eine überlegene Verteilbarkeit und Verarbeitbarkeit im Vergleich zu ursprünglichem Vinylchloridpolymerem hat, wenn es bei der Kunststoffherstellung mit dem wiederbeanspruchten Weichmachergemisch oder mit Bestandteilen aus anderen Quellen, einschließlich Gemischen mit ursprünglichen Harzen und ursprünglichen Weichmachern wieder zurückgeführt wird.

Die Erfindung umfaßt somit verschiedene Stufen und den Zusammenhang eines oder mehrerer solcher Stufen zueinander, die Gemische, die bei dem Nutzbarmachungsverfahren anfallen, das die Merkmale, Eigenschaften und den Zusammenhang solcher Gemische oder deren Bestandteile aufweist, und die Beispielhaft in der folgenden Beschreibung näher erläutert werden. Der Umfang der Erfindung wird durch die Ansprüche bestimmt.

Das Gewinnungsverfahren der Erfindung ist bei verschiedenen Kunststoffabfalleinsatzmaterialien wirksam, das Vinylchloridpolymere enthält.

Der Ausdruck "Vinylchloridpolymeres", wie er in dieser Anmeldung gebraucht wird, schließt nicht nur Homopolymere von Vinylchlorid ein, d.h. Polyvinylchlorid, sondern auch thermoplastische Mischpolymere von Vinylchlorid mit ein oder mehreren verschiedenen Monomeren, wie Vinylacetat, Propylen, Alkylvinyläther und dergl., und Vinylchlorid als Monomeres oder chemisch modifiziertes Polymeres (beispielsweise vernetztes oder innerlich weichgemachtes) mit Polymeren, wie Polypropylen, Acrylnitril-Butadien-Styrol und dergl.. Der Ausdruck "Vinylchloridpolymergemisch", wie er in der Beschreibung gebraucht wird, bezieht sich auf Gemische von einem oder mehreren solcher Vinylchloridpolymeren mit einem oder mehreren, normalerweise bei der Herstellung von Gegenständen aus Vinylchloridpolymeren vorliegenden Additiven, wie Pigmente, Füllstoffe, Stabilisatoren, Emulgatoren, Weichmacher, Öle, Wachse, Flammverzögerer, Ultraviolett-Absorptionsmittel, Antioxidantien und verschiedene Verfahrenshilfsmittel, einschließlich Gemische mit anderen Polymeren und Mischpolymeren, wie Styrol-Acrylnitril, Nylon, Polystyrol, Polyolefine (wie Polypropylen und Polyäthylen), Polycarbonate, Polyacetale, Polyurethane, Polysulfone, Acrylnitril-Butadien-Styrol, Cellulose-Acetat-Butyrat und dergl..

Das Verfahren der Erfindung ist anwendbar auf die Trennung von Vinylchloridpolymeren von Nicht-Kunststoffen, wie Geweben (Baumwolle und dergl.) und Nicht-Kunststoffadditiven, die gewöhnlich in solchen Polymeren gefunden werden, sowie von verschiedenen Polymeren, wie Cellulosen (Papier), Polyurethan, Polyäthylen, Polypropylen und Polystyrol. Das Verfahren ist besonders anwendbar auf die Trennung von Vinylchloridpolymeren des Weichmachergemisches, das für nicht-biegsame Herstellungsgegenstände verwendet wird. Der Ausdruck "Weichmachergemisch", wie er hier verwendet wird, bezieht sich auf ein Gemisch, das einen Hauptanteil von Vinylchloridpolymerweichmacher enthält, allein oder im Gemisch mit einer geringen Menge an Vinylchloridpolymerem und anderen, gewöhnlich bei der Herstellung von Gegenständen aus Vinylchloridpolymeren vorliegenden Additiven, wie Stabilisatoren und Emulgatoren, aber mit Ausnahme von größeren Mengen an Pigmenten und Füllstoffen.

Augenscheinlich besteht ein außerordentlicher Vorteil der Erfindung in der Abtrennung des Kunststoffabfalleinsatzmaterials in zwei Hauptbestandteile, einem Vinylchloridpolymergemisch, das Pigmente und Füllstoffe enthält, und einem Weichmachergemisch, das Emulgatoren, Stabilisatoren und im wesentlichen alle übrigen Bestandteile des Kunststoffabfalleinsatzmaterials enthält. Das



so gewonnene Vinylchloridpolymergemisch zeigt eine überlegene Verarbeitbarkeit und Verteilbarkeit, besonders, wenn es wieder gemischt und wieder mit dem gewonnenen Weichmachergemisch zur Herstellung von Vinylchloridpolymergegenständen zurückgeführt wird, im Vergleich zur Herstellung von ursprünglichen Vinylchloridpolymeren.

Der Wert des Verfahrens wird in Beziehung gesetzt zum Wert der gewonnenen Produkte. Der Anteil an Vinylchloridpolymeren in dem Kunststoffeinsatzmaterial ist nicht von Bedeutung, ausgenommen, wo das Gewicht der Kunststoffabfälle mehr oder weniger Wert hat. Der Abfall, der beispielsweise Baumwollflocken als Hauptbestandteil enthält, wird nicht für die Gewinnung wertvoll sein. Andererseits sind Nylon und Silikone und andere Kunststoffe wertvolle Gewinnungsprodukte. Die Nutzbarmachung der Bestandteile aus Vinylchloridkunststoffeinsatzmaterial, das relativ geringe Mengen an Vinylchloridpolymerem enthält, aber große Mengen wertvollerer und wiedergewinnbarer<sup>er</sup> Kunststoffe, macht jedoch das Verfahren noch wirtschaftlich. Das Kunststoffabfalleinsatzmaterial kann eine beliebige physikalische Form aufweisen, die zum Inberührungbringen mit dem Vinylchloridpolymerlösungsmittel und dem Vinylchloridpolymer-Nichtlösungsmittel geeignet ist. Das Einsatzmaterial kann so verworfene, fertige Vinylchloridpolymergegenstände sein oder Reste und Abfälle, die bei

der Herstellung der Vinylchloridpolymergegenstände anfallen. Das Kunststoffabfalleinsatzmaterial enthält oft Gewebe, das mit einem Polyvinylkunststoffgemisch verbunden und imprägniert ist (beispielsweise beschichtete Gewebe), wie gegen Feuchtigkeit beständige Kleidung oder Bedeckungen verschiedener Art. In der Praxis des Verfahrens werden die Kunststoffabfälle vorzugsweise zerkleinert, gemahlen oder auf andere Weise in ihrer Größe reduziert, bevor sie mit dem Lösungsmittel in Berührung gebracht werden.

Die Auswahl des Polyvinylchloridlösungsmittels und Polyvinylchlorid-Nichtlösungsmittel ist ein wichtiger Gesichtspunkt des Verfahrens. Das Lösungsmittel ist eine flüchtige organische Flüssigkeit mit einem Siedepunkt, der ausreichend von dem des Nichtlösungsmittels verschieden ist, um eine wirtschaftliche Abtrennung und Gewinnung des Lösungsmittels und Nichtlösungsmittels durch fraktionierte Destillation eines Gemisches davon zu erlauben. Während das Lösungsmittel ein solches sein kann, das imstande ist, bis zu seinem eigenen Gewicht Polyvinylchloridpolymeres zu lösen, sind die bevorzugten Lösungsmittel die, die etwa 5 - 50 % ihres Gewichtes Vinylchloridpolymeres bei höheren Temperaturen und im wesentlichen bei atmosphärischem Druck lösen und vorzugsweise 15 - 35 %,

da die höheren Löslichkeiten zu Lösungsviskositäten führen, die die Wirksamkeit der anschließenden Verfahrensstufen beeinträchtigen. Geeignete, aber weniger bevorzugte Lösungsmittel, sind die sogenannten Partiallösungsmittel, d.h. Flüssigkeiten, die etwas von dem Vinylchloridpolymeren lösen. Gleichgewicht bleibt in gequollenem Zustand <sup>erhalten</sup> V. Durch geeignete Rückführung, Extraktion oder Zugabe anderer Lösungsmittel kann der gequollene Kunststoff im gewünschten Umfange gelöst werden.

Repräsentative Lösungsmittel sind Ketone mit 3 - 8 C-Atomen, sowohl aliphatische als auch alicyclische, wie Aceton, Methyläthylketon, 2-Pentanon, 3-Pentanon, Methylisobutylketon, Methylisoamylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, Hexanon, Heptanon, Octanon, Acetophenon, Propiophenon, Isophoron und dergl., Ester mit 4 - 10 C-Atomen, sowohl aliphatische als auch alicyclische, wie Äthylacetat, Äthylpropionat, Butylacetat, Amylacetat, Äthylencarbonat, Äthylbenzoat und dergl.; Äther mit 5 - 10 C-Atomen, sowohl aliphatische als auch alicyclische, wie Dibutyläther, Tetrahydrofuran, Dioxan, Äthylenglykoldimethyläther und dergl.; N-alkylsubstituierte Amide mit 5 - 10 C-Atomen, wie Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon und dergl.; aromatische Kohlenwasserstoffe mit 7 - 10 C-Atomen, wie Toluol, Xylol und dergl. und chlorierte

Kohlenwasserstoffe mit 1 - 4 C-Atomen, wie Tetrachlorkohlenstoff, Äthylendichlorid, 1,1,1-Trichloräthan und dergl.. Die obigen Lösungsmittel können einzeln oder im Gemisch verwendet werden. Typische Gemische sind Xylol und Cyclohexanon, Methylisobutylketon und Toluol, Dimethylformamid und Äthylacetat. Die einzige Beschränkung bei solchen Gemischen besteht darin, daß die Lösungsmittel ausreichend miteinander mischbar sind. Das Nichtlösungsmittel ist nicht nur das reine Nichtlösungsmittel, wie Wasser und die wasserlöslichen niederen Alkanole, sondern auch die sogenannten Quellungslösungsmittel, das sind Flüssigkeiten, die die Vinylchloridpolymeren anquillen, aber nicht das Polymere erheblich lösen. Die Nichtlösungsmittel, mit Ausnahme von Wasser, enthalten vorzugsweise 1 - 6 C-Atome und sind flüchtige organische Flüssigkeiten. Sie werden einzeln oder im Gemisch verwendet oder als Azeotrope. Außer den wasserlöslichen niederen Alkanolen, wie Methanol, Äthanol, Isopropanol, Butanol und dergl., schließen sie Glykole, wie Äthylenglykol, Propylenglykol und dergl. ein, die Alkoholäther, wie Äthylenglykolmonomethyläther, Äthylenglykolmonoäthyläther und dergl.. Die bevorzugten Nichtlösungsmittel sind Methanol, Isopropanol, n-Butanol, Wasser und Azeotrope von Methanol oder Wasser mit Methylisobutylketon oder

Methyläthylketon.

Obgleich das Lösungsmittel kalt zu den Kunststoffabfällen zugesetzt werden kann, wird bevorzugt das Lösungsmittel zuerst auf etwa Rückflußtemperatur erhitzt und anschließend das heiße Lösungsmittel zu dem Kunststoffeinsatzmaterial gegeben. Es ist nicht wichtig, ob das Lösungsmittel dem Abfall zugesetzt wird oder die Bestandteile gleichzeitig gemischt werden. Das Gemisch aus Kunststoffabfall und heißem Lösungsmittel wird anschließend vorzugsweise auf einer erhöhten Temperatur, vorzugsweise auf Rückflußtemperatur des Lösungsmittels oder etwas darüber durch Anwendung von Druck gehalten, wobei gerührt wird, bis sich im wesentlichen das ganze Vinylchloridpolymere gelöst hat. Das erhaltene Gemisch wird dann in die flüssige und feste Phase getrennt, vorzugsweise durch Filtrieren in der Hitze, um ein Zusammenbacken des Filters zu vermeiden. Das Filtrat kann klar oder trübe sein. Die flüssige Phase oder das Filtrat wird anschließend mit dem Nichtlösungsmittel in Berührung gebracht, vorzugsweise, indem kaltes Nichtlösungsmittel zu dem heißen Filtrat gegeben wird, während heftiges Rühren beibehalten wird, und gegebenenfalls wird das Gemisch auf Rückflußtemperatur erhitzt oder eine ausreichende Zeit digeriert, um im wesentlichen das ganze

Vinylchloridpolymergemisch auszufällen. Das Nichtlösungsmittel kann auch heiß zugesetzt werden, aber im gewöhnlichen Fall hat es einen niedrigeren Siedepunkt als das Lösungsmittel und eine kalte Zugabe hilft, den Rückfluß und die Fällung zu kontrollieren. Bei der Nichtlösungsmittelzugabe ist die Temperatur des Reaktionsgemisches weniger von Bedeutung als auf der Lösungsmittelzugabestufe und kann zwischen Zimmertemperatur und Siedepunkt des Lösungsmittel/Nichtlösungsmittel-Gemisches schwanken. Für das Methylisobutylketon-Methanol-System schwankt die Rückflußtemperatur von 64 - 119°C. Lebhaftes Rühren ist wichtig, um die Teilchengröße und den Einschluß der Weichmacher und anderer Zusätze in dem ausgefällten Vinylchloridpolymergemisch zu regulieren.

Die Menge an Nichtlösungsmittel wird von der Beschaffenheit des Polymeren bestimmt und der gewünschten Aufteilung der Bestandteile zwischen den Polymer- und Weichmachergemischen. Im allgemeinen liegt eine brauchbare Menge zwischen 50 und 200 Gew.-% des erforderlichen Lösungsmittels, um das Vinylchloridpolymere zu lösen, aber die optimale Menge hängt von der Konzentration des Vinylchloridpolymeren im Lösungsmittel ab. Es ist auch auf der Fällungsstufe möglich, das Vinylchloridpolymerge-

misch in Fraktionen verschiedener Molekulargewichte aufzuteilen, indem die Menge des Nichtlösungsmittels in bekannter Weise reguliert wird. Das gefällte Polymergemisch wird im gewünschten Ausmaß gewaschen und getrocknet, um andere Zusätze des Gemisches, wie die Weichmacher, zu entfernen.

Das Filtrat der Fällungsstufe enthält das Lösungsmittel, das Nichtlösungsmittel und ein Weichmachergemisch, das gewöhnlich Emulgatoren, Stabilisatoren, Oligomere und andere Polymerisationszusätze, die nicht in den vorherigen Trennstufen entfernt wurden, enthält. Die Lösung wird dann fraktioniert destilliert, um das Lösungsmittel und Nichtlösungsmittel abzutrennen und zu gewinnen, die dann - falls gewünscht - wieder in den Prozeß zurückgeführt werden. Der Topfrückstand enthält das Weichmachergemisch, das gewaschen und getrocknet werden kann, oder die Bestandteile können abgetrennt und gewonnen werden. Für viele Herstellungsverwendungen kann der Topfrückstand jedoch so, wie er ist, verwendet werden oder nach minimalem Waschen oder Trocknen. Es ist auch praktisch, die Bestandteile der Weichmacherkomponente, d.h. Weichmacher, Stabilisatoren, Emulgatoren und andere Zusätze, durch chemische Behandlungen oder durch Vakuumdestillation des Topfrückstandes in bekannter Weise abzutrennen und zu ge-

winnen.

Beträchtliche Abänderungen sind innerhalb des Umfanges der Erfindung möglich. Falls beispielsweise das Kunststoffabfalleinsatzmaterial Baumwollgewebe enthält, können die Rohfeststoffe, die durch Filtration im Anschluß an die Lösungsmittelzugabestufe entfernt werden, mit Wasser - allein oder in Kombination mit Detergentien und dem wieder zurückgeführten Lösungsmittel - zur Gewinnung der Gewebebestandteile gewaschen werden.

Das Filtrat, das auf der Lösungsmittelzugabestufe anfällt, kann darüber hinaus zusätzlich fein-filtriert oder chemisch behandelt werden in bekannter Weise, um die Pigmente und Füllstoffe, die darin enthalten sind, zu entfernen, um diese Bestandteile zu entfernen, bevor das Endfiltrat mit dem Vinylchloridpolymernichtlösungsmittel in Berührung gebracht wird. Es ist auch evident, daß andere Mittel als Filter und Absetzbecken verwendet werden können, um die Bestandteile auf verschiedenen Stufen abzutrennen. Zentrifugieren kann beispielsweise angewendet werden, um das Anfangslösungsmittel und das extrem Unlösliche, Pigmente und Füllstoffe abzutrennen und um beim Waschen und Gewinnen des Gewebes zu helfen, sowie bei der Klassifizierung der Harze im Vinylchloridpolymergemisch. Dekantieren vor dem Filtrieren oder Zentrifugieren ist auch eine geeignete Trennmethode, allein



oder in Kombination mit anderen Methoden. Die Lösungsgeschwindigkeit auf der Lösungsmittelzugabestufe und die Fällungsgeschwindigkeit auf der Nichtlösungsmittelzugabestufe kann ferner durch Kontrolle der Temperatur und des Druckes sowie durch die Abfallteilchengröße variiert werden, je nachdem ob das Verfahren absatzweise, kontinuierlich oder halbkontinuierlich durchgeführt wird. Die Eigenschaften des gewonnenen Vinylchloridkunststoffgemisches und Weichmachergemisches können ferner noch durch Zugabe von Flockulierungsmitteln, Pigmenten, Verfahrenshilfen und dergl. auf geeigneten Stufen des Verfahrens variiert werden, um konventionellen Gesichtspunkten zu genügen. Die Teilchengröße der Produkte kann auch in bekannter Weise kontrolliert werden durch die Absatz-, Digerier- und Waschbedingungen auf den verschiedenen Stufen des Verfahrens. Der wichtigste Gesichtspunkt besteht somit in der Wahl und Verwendung des Lösungsmittels und Nichtlösungsmittels.

Die Zeichnung ist ein Fließdiagramm des Verfahrens der Erfindung. In Bezug darauf kann ein Polyvinylchloridpolymerkunststoffabfalleinsatzmaterial 10 typischerweise die acht aufgeführten Bestandteile enthalten, wobei die Harzkomponente ein wie oben definiertes Vinylchloridpolymeres ist. Die erste wesentliche Stufe des Verfahrens ist die

Lösungsmittelzugabestufe 11, der sich eine Trennstufe, die aus einer Filtration 12 besteht, anschließt.

Die Rohfeststoffe (das im Lösungsmittel Unlösliche), die bei der Filtration anfallen, können anschließend auf der Gewinnungsstufe 13 behandelt werden, wie durch Waschen, um das Gewebe und das damit verbundene Unlösliche zu entfernen und das Lösungsmittel abzutrennen. Das Filtrat kann dann zentrifugiert werden, abgesetzt werden und weiter fein filtriert werden, um die Bestandteile, wie Pigmente und Füllstoffe, abzutrennen; aber bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Pigmente und Füllstoffe im Filtrat belassen und werden anschließend auf Stufe 14 mit einem Nichtlösungsmittel in Übereinstimmung mit der Fällung des Vinylchloridpolymergemisches ausgefällt, wobei das Filtrat heiß ist und in geeigneter Weise gerührt wird. Durch geeignete Wahl des Nichtlösungsmittels und der Mengen davon, ist es auch an dieser Stelle möglich, das Polymergemisch in Harze verschiedener Molekulargewichte zu klassifizieren, an die sich das Waschen und Trocknen der Harze - falls gewünscht - wie auf Stufe 15 anschließt.

Das Filtrat der Nichtlösungsmittelzugabestufe 14 wird anschließend auf Stufe 16 fraktioniert destilliert, um das Lösungsmittel und Nichtlösungsmittel abzutrennen und

zu gewinnen zur Entfernung in Vorratstanks 17 und 18. Das Lösungsmittel muß dann zur Waschstufe 13 wieder zurückgeführt werden und die Lösungsmittelzugabestufe 11 und das Nichtlösungsmittel kann zur Nichtlösungsmittelzugabestufe 14 wieder zurückgeführt werden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Alle Teile und Prozente sind Gewichtsteile und Gewichtsprozent, wenn nichts anderes angegeben wird.

#### Beispiel 1

Abfälle aus der Herstellung von Polyvinylchloridkunststoffgegenständen (50 g) wurden zu 200 g Methylisobutylketon (MIBK) gegeben. Das Gemisch wurde anschließend auf Rückflußtemperatur erhitzt und filtriert. Zu dem heißen, trüben Filtrat wurden dann 200 g Methanol unter Rühren gegeben. Ein sofort gebildeter Niederschlag und die warme Lösung (50°C) wurden anschließend abfiltriert. Die feste Phase war ein Polyvinylchloridpreßkuchengemisch, das Pigmente und Füllstoffe enthielt. Der Preßkuchen wurde mit Methanol gewaschen und getrocknet, um 33 g Polyvinylchloridharz, das Pigmente und Füllstoffe enthielt, zu ergeben. Das Filtrat der Fällung und Filtration, die das MIBK und Methanol und Rückstände enthielt, wurde anschließend fraktioniert destilliert, um jeweils das MIBK und Methanol abzutrennen und zu gewinnen, wobei ein Rück-

stand erhalten wird, der das Weichmacherprodukt in einer Menge von 16,5 g enthält. Die Gesamtausbeute betrug 98 %, bezogen auf die Vinylchloridkunststoffabfallcharge.

### Beispiele 2 - 9

Das Verfahren des Beispiels 1 wurde in den wesentlichen Punkten wiederholt mit der Ausnahme, daß die folgenden Lösungsmittel und Nichtlösungsmittel und Mengen davon anstelle des MIBK und Methanols des Beispiels 1 <sup>ein-</sup>gesetzt wurden. In jedem Fall betrug die Gesamtausbeute, bezogen auf die Vinylchloridkunststoffcharge mindestens 95 %. In Beispiel 3 verblieb etwas der Weichmacherkomponente bei dem Polyvinylchloridharz und wurde mit dem Harz gewonnen.

Tabelle I

Bei- spiel	Zum Lösen	Menge (ml)	Zum Füllen	Menge (ml)
2.	MIBK	250	Methanol	250
3.	DMF	100	Wasser	75
4.	Cyclohexanon	150	Isopropylalkohol	150
5.	Amylacetat	300	Methanol	300
6.	Xylol	250	Butylalkohol	250
7.	Tetrahydrofuran	200	Äthylenglykol	150
8.	MEK	250	Methanol	250
9.	MEK	250	MEK-Methanol-Azeotrop	250

209832/1034

Beispiel 10

456 g Kunststoffabfälle, die folgende Materialien enthielten:

1. weiße Vinylchloridpolymerschnitzel
2. gelbe Vinylchloridpolymerschnitzel
3. braungelber Vinylchloridpolymerschaum
4. Vinylchloridüberzogene Gewebeschnitzel
5. GEON 135
6. V R 50
7. V R 53
8. UVINOL 525s
9. schwarze Polyurethanschnitzel

wurden zu 3500 ml MIBK gegeben und das Gemisch auf Rückflußtemperatur gebracht. Das heiße Gemisch wurde abfiltriert und der Kuchen mit 500 ml heißem MIBK gewaschen. Die Filterfüllung enthielt 27,3 g eines Gemisches aus Polyurethan, fremden Kunststoffschnitzeln und Baumwollflocken, die 6,1 % Ausbeute, bezogen auf die Charge, ausmachten. Insgesamt 4200 ml Methanol wurden dann zu dem lebhaft gerührten Filtrat bei einer Temperatur, die zwischen 53 - 59°C gehalten wurde, gegeben, um die vollständige Fällung herbeizuführen. Das heiße Gemisch wurde abfiltriert und der Filterkuchen wurde mit 500 ml heißem Methanol gewaschen. Die Feststoffe wurden getrocknet, um 304,3 g (67 % der Charge) eines Vinylchloridharzproduktes zu erhalten.

209832/1034

- 21 -

MIBK und Methanol wurden durch Destillation abgetrennt und der Rückstand, der den Weichmacher enthielt und 125,7 g (27,7 % der Charge) wog, wurde gesammelt. Die Gesamtausbeute betrug 100,8 %, wahrscheinlich einschließlich etwas Lösungsmittel, das mit den Rückständen vermischt war, da ein Lösungsmittelgeruch in den Rückständen, bedingt durch unvollständiges Trocknen, festgestellt wurde. Der Rückstand stellte - wenn er mit wiedergewonnenem oder ursprünglichem Vinylchloridpolymerem gemischt wurde - ein kommerziell brauchbares Produkt dar. Die Homogenität des Gemisches des Rückstandes mit dem wiedergewonnenen Vinylchloridpolymeren war Gemischen mit ursprünglichen Polymeren überlegen und das Gemisch zeigte eine verbesserte Verteilbarkeit, Verarbeitbarkeit und überlegene Handhabbarkeit.

Ein typisches wiedergemischtes Produkt, das 60 - 90 % wiedergewonnenes Vinylchloridpolymeres und bis zu 40 % wiedergewonnenen Weichmacher enthielt, lieferte typischerweise die folgenden Eigenschaften:

Tabelle II

<u>Test</u>	<u>Ergebnisse</u>
Zugfestigkeit, kg/cm <sup>3</sup>	70,3 - 210,9
Dehnung, %	250 - 450
100 %-Modul, kg/cm <sup>3</sup>	35,1 - 140,6
Shorehärte "A"	60 - 90
Fadeometer-Alterung in 40 Std.	dem Standard vergleichbar

Beispiele 11 - 19

Das Verfahren des Beispiels 10 wurde in allen wesentlichen Punkten wiederholt mit der Ausnahme der folgenden Lösungsmittel/Nichtlösungsmittel-Kombination. In jedem Fall betrug die Ausbeute mindestens 95 %, bezogen auf die Kunststoffcharge.

Tabelle III

Bei- spiel	Lösungsmittel zum Lösen	Menge (ml)	Lösungsmittel zum Füllen	Menge (ml)
11.	MEK	4000	Methanol	4000
12.	Cyclohexanon	3000	Methanol	3500
13.	Cyclohexanon	1500	Äthanol	3500
14.	Xylol	2500		
15.	DMF	1500	Isobutanol	1500
			Wasser	250
16.	MIBK	2000	Isopropylalkohol	3500
17.	Toluol	2000		
18.	Tetrahydrofuran	4500	Propylglykol	3000
19.	MEK	4000	MEK + (Azeotrop)	1000
			Methanol	4000

Beispiel 20

Ein Abfallgemisch, das alle Bestandteile des Beispiels 10 enthielt, plus Polycarbonat, Polyacetat, Nylon, Silikon und Polystyrolschnitzel, wurde im wesentlichen

in der gleichen Weise wie in Beispiel 10 beschrieben behandelt. Die Nichtvinylchloridkunststoffe verbleiben mit den Baumwollflocken im ersten Filtrat.

#### Beispiel 21

Eine 500 g-Probe von Abfällen, die Vinylchloridkunststoff, wie in Beispiel 10 beschrieben, enthielten, wurden in 3000 ml wiedergewonnenem MIBK gelöst. Dem kombinierten Filtrat wurden 3,5 Liter wiedergewonnenes Methanol zugesetzt, das 10 % MIBK enthielt, worauf sich sofort ein Niederschlag bildete. Im Anschluß an diese Nichtlösungsmittelzugabe wurde das Verfahren des Beispiels 10 in allen wesentlichen Punkten wiederholt. Die Ausbeuten der wiedergewonnenen Produkte waren wie folgt:

Harzprodukt	330 g
Unlösliches und Flocken	32 g
Weichmacherprodukt	135 g
Insgesamt	<hr/> 497 g



P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Gewinnung eines wiederverwendbaren Vinylchloridpolymergemisches aus Kunststoffabfällen, die bei der Herstellung von Gegenständen aus Vinylchloridpolymerem anfallen, gekennzeichnet durch die Stufen:

- a) Inberührungbringen der Kunststoffabfälle mit einem Lösungsmittel für das Vinylchloridpolymere,
- b) Inberührungbringen der erhaltenen flüssigen Phase mit einem Nichtlösungsmittel für das Vinylchloridpolymere und
- c) Abtrennen der erhaltenen festen Phase, die das Vinylchloridpolymergemisch enthält.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die unlöslichen Materialien vor Stufe (b) durch Abfiltrieren entfernt werden.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die unlöslichen Materialien vor Stufe (b) durch Abzentrifugieren entfernt werden.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel Methyläthylketon, Methylisobutylketon, Cyclohexanon oder Dimethylformamid und das Nichtlösungsmittel Methanol, Isopropanol, n-Butanol oder ein Azeotrop von Methyläthylketon und Methanol ist.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel vor der Zugabe zu den Kunststoffabfällen erhitzt wird und imstande ist, etwa 5 - 50 % seines Gewichtes an Vinylchloridpolymergemisch zu lösen.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des Nichtlösungsmittels etwa 50 - 200 Gew.-% der Lösungsmittelmenge ausmacht.

7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Nichtlösungsmittel zu der flüssigen Phase unter lebhaftem Rühren gegeben wird, während die flüssige Phase auf erhöhter Temperatur gehalten wird.

8. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es die Stufe der fraktionierten Destillation der flüssigen Phase, die auf Stufe (c) anfällt, um das Lösungsmittel und Nichtlösungsmittel abzutrennen und zu

gewinnen, einschließt.

9. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Stufen der Klassifizierung, Waschung und Trocknung des Vinylchloridpolymergemisches, das auf Stufe (c) anfällt, einschließt.

10. Verfahren zum Abtrennen eines wiederverwendbaren Vinylchloridpolymergemisches und eines wiederverwendbaren Weichmachergemisches für das Vinylchloridpolymere aus Kunststoffabfällen, die bei der Herstellung von Gegenständen aus einem weichgemachten Vinylchloridpolymergemisch anfallen, dadurch gekennzeichnet, daß es aus den folgenden Stufen besteht:

- a) dem Inberührungbringen der Kunststoffabfälle mit einem heißen Lösungsmittel für das Vinylchloridpolymere,
- b) dem Abfiltrieren des erhaltenen Gemisches, um die unlöslichen Materialien zu entfernen, und eine erste flüssige Phase zu erhalten,
- c) dem Zusetzen zur ersten flüssigen Phase - unter Rühren und während diese Phase auf höherer Temperatur gehalten wird - eines Nichtlösungsmittels für das Vinylchloridpolymere,

- d) dem Abtrennen der erhaltenen festen Phase, die das Vinylchloridpolymergemisch enthält, um eine zweite flüssige Phase zu erhalten und
- e) dem fraktionierten Destillieren der zweiten flüssigen Phase, um das Lösungsmittel und das Nichtlösungsmittel abzutrennen und das wiederverwendbare Weichmachergemisch zu erhalten.

209832/1034

92  
Leerseite

